# WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup>: C30B 23/00, 29/36

PCT

A1

- (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/23096

  = EP 692037
- (43) Internationales
  Veröffentlichungsdatum:

13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE94/00311

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. März 1994 (21.03.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 10 744.3

1. April 1993 (01.04.93)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VÖLKL, Johannes [DE/DE]; Hofer Strasse 4, D-91056 Erlangen (DE). LANIG, Peter [DE/DE]; Röntgenstrasse 32, D-91058 Erlangen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING SIC SINGLE CRYSTALS

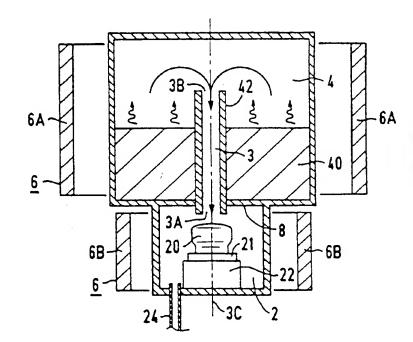
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON SiC-EINKRISTALLEN

#### (57) Abstract

In a process and a device for producing SiC single crystals (20), a reaction chamber (2), in which there is a seed crystal (21) for the separation of a SiC single crystal (20) from the gas phase, is connected to a storage chamber (4) which is at least partly filled with a supply of SiC (40) by a gas channel (3) with a predetermined cross-section for conveying the SiC in the gas phase. The supply of SiC (40) is sublimated in a heating device (6) and a temperature gradient is created in the reaction chamber (2). It is thus possible to produce SiC single crystals of high crystalline quality and single-crystal yield, and having any cross-sectional area because the conveyance rate of the gas molecules can be precisely adjusted.

#### (57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zum Herstellen von Einkristallen (20) aus SiC wird ein Reaktionsraum (2), in dem ein Keimkristall (21) zum Abscheiden eines SiC-Einkristalls (20) aus der Gasphase angeordnet ist, mit einem Vorratsraum (4), der wenigstens teilweise mit einem SiC-Vorrat (40) gefüllt ist, durch einen Gaskanal (3) mit einem vorgegebenen Querschnitt zum Transport des SiC in der Gasphase verbunden. Mit einer Heizeinrichtung (6) wird der SiC-



Vorrat (40) sublimiert und ein Temperaturgradient in dem Reaktionsraum (2) eingestellt. Dadurch können SiC-Einkristalle (20) beliebiger Querschnittsfläche mit hoher Kristallgüte und Einkristallausbeute hergestellt werden, weil die Transportrate der Gasmoleküle genau eingestellt werden kann.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MIR	Mauretanien
ΑÜ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgiea	NE	Nigar
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	BU	Ungara	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Œ	Irland	PL.	Polen
BR	Brasilien	п	Italien	PT	Portugal
BY	Belanz	JP	Japan	RO	Ruminien
CA	Kanada	KE	Кепуа	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Siowakei
CM	Kamerun	u	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	תו	Techad
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	ŢĴ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	11	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	ÜA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FT	Pinnland	MIL	Mall	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	
		1711	worderer.	4.14	Vietnam

PCT/DE94/00311 WO 94/23096

Vorrichtung und Verfahren zum Herstellen von SiC-Ein-1 kristallen

5

10

15

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Herstellen von Einkristallen aus Siliciumcarbid (SiC) gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 bzw. des Anspruches 13, die beispielsweise aus der US 4 866 005 bekannt sind.

Ein bekanntes Verfahren zum Herstellen von SiC-Einkristallen ist das Sublimieren von technischem SiC in Pulverform und Aufwachsen dieses SiC aus der Gasphase auf einem einkristallinen SiC-Keimkristall. Bei einer ersten bekannten Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens ist in einer Vakuumanlage ein zylindrisches Reaktionsgefäß vorgesehen, dessen Außenwand eine hohlzylindrische Heizwand und eine obere und untere Heizplatte umschließt. Die Heizwand und die Heizplatten bestehen aus Elektrographit und sind mit einer außerhalb der Vakuumanlage angeordneten Hochfrequenz(HF)-Heizspule induktiv gekoppelt. Innerhalb der Heizwand ist konzentrisch zur Heizwand eine hohl-20 zylindrische Zylinderwand aus porösem Graphit angeordnet. Diese Zwischenwand trennt einen ebenfalls hohlzylindrischen Vorratsraum zwischen der Zwischenwand und der Heizwand von einem zylindrischen Reaktionsraum innerhalb der Zwischenwand. In dem unteren Teil des Reaktionsraumes ist 25 symmetrisch zur Zylinderachse ein flacher SiC-Keimkristall angeordnet. Durch die Heizwand und die Heizplatten wird ein in den Vorratsraum gefüllter SiC-Vorrat auf eine Temperatur von etwa 2000°C bis etwa 2500°C erhitzt und das feste SiC wird sublimiert. Das dabei entstehende Gasge-30

2

1 misch aus den hauptsächlichen Komponenten Si, Si<sub>2</sub>C und SiC<sub>2</sub>, das im folgenden auch "SiC in der Gasphase" genannt wird, diffundiert durch die Poren des Graphits in den oberen Teil des Reaktionsraumes und von dort zu dem Keimkristall, der auf einer Kristallisationstemperatur von 5 etwa 1900°C bis 2200°C gehalten wird. Auf dem Keimkristall kristallisiert das SiC aus. Der Temperaturgradient zwischen dem oberen Teil und dem unteren Teil des Reaktionsraumes wird auf höchstens 20°C/cm eingestellt, indem für 10 die obere Heizplatte eine zusätzliche Wärmedämmung und/ oder eine zusätzliche Heizung und für den Keimkristall eine zusätzliche Kühlung vorgesehen werden. Außerdem wird ein Schutzgas, vorzugsweise Argon (Ar), in den Reaktionsraum eingeleitet zum Einstellen eines Druckes von etwa 1 bis 5 mbar, der dem Dampfdruck des SiC in der Gasphase 15 entgegenwirkt. Mit einer solchen Vorrichtung können SiC-Einkristalle von wenigstens 30 mm Länge und mit einem Durchmesser von bis zu 40 mm hergestellt werden (DE-C-32 30 727).

20

25

30

Bei einer weiteren bekannten Vorrichtung sind anstelle einer gemeinsamen HF-Spule außerhalb des Vakuumgefäßes zwei Widerstandsheizungen innerhalb des Vakuumgefäßes angeordnet. Eine dieser beiden Widerstandsheizungen ist zum Erhitzen eines pulverförmigen SiC-Vorrats in einem Vorratsraum auf eine Sublimationstemperatur von typischerweise etwa 2300°C vorgesehen, und die andere Widerstandsheizung ist zum Erhitzen der Kristallisationsfläche an einem in einem Reaktionsraum angeordneten Keimkristall auf eine Kristallisationstemperatur von typischerweise 2200°C vorgesehen. Der Reaktionsraum ist dabei oberhalb des Vorratsraums angeordnet und von diesem durch eine Trennwand aus porösem Graphit getrennt. Durch die beiden, voneinander

3

unabhängigen Widerstandsheizungen können bei dem Herstel-1 lungsprozeß die Temperatur des SiC-Pulvers und die Temperatur an der Kristallisationsfläche unabhängig voneinander geregelt werden. Der Temperaturgradient zwischen dem SiC-Pulver im Vorratsraum und der Kristallisationsfläche im 5 Reaktionsraum bildet sich dann bei Vorgabe dieser beiden Temperaturen in Abhängigkeit von den thermischen Eigenschaften des Systems, insbesondere den thermischen Übergangskoeffizienten der Materialien und seiner Geometrie, 10 von selbst aus. Durch diese unabhängige Einstellung der Sublimationstemperatur und der Kristallisationstemperatur kann der Wachstumsprozeß des auf den Keimkristall aufwachsenden Einkristalls positiv beeinflußt werden. Um während des Kristallwachstums einen annähernd konstanten Temperaturgradienten zwischen der Kristallisationsfläche 15 am wachsenden Einkristall und dem während des Prozesses an Volumen abnehmenden SiC-Pulver einzustellen, sind der Keimkristall und der aufwachsende Einkristall auf einem Schaft axial zur SiC-Pulveroberfläche hin oder wegbewegbar 20 angeordnet. Dieser Schaft ist außerdem rotierbar, so daß ein rotationssymmetrisches Aufwachsen erreicht wird und räumliche Fluktuationen im Gasfluß herausgemittelt werden. Mit einer solchen Vorrichtung wurden SiC-Kristalle der 6H-Modifikation mit 12 mm Durchmesser und 6 mm Höhe her-25 gestellt (US 4 866 005).

Wegen Oberflächenreaktionen an der Oberfläche der Poren im Graphit der Zwischenwand lassen sich bei den bekannten Verfahren Verunreinigungen im aufgewachsenen SiC-Einkristall nicht vermeiden. Außerdem unterliegt die Porengröße des Graphits der Zwischenwand herstellungsbedingt relativ großen Schwankungen. Dadurch sind der Gastransport durch die Poren und damit auch die Wachstumsrate des einkristal-

Ŀ

linen SiC nicht exakt einzustellen. Schließlich kann pro Abscheideprozeß nur ein einziger Einkristall hergestellt werden, da der Keimkristall und damit der aufgewachsene Einkristall im Bereich der Symmetrieachse angeordnet wercen müssen wegen der radialen Wärmezufuhr von außen und der axialen Wärmeabfuhr nach außen.

10

15

20

25

30

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die drei wesentlichen Teilprozesse Sublimation, Gastransport und Kristallisation bei einer solchen Vorrichtung und bei einem solchen Verfahren zum Herstellen von SiC-Einkristallen besser steuerbar zu machen, so daß die Kristallqualität, die Einkristallausbeute und die Größe der Einkristalle gesteigert werden können. Außerdem sollen gleichzeitig mehrere Einkristalle gezüchtet werden können.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. 13. Der Vorratsraum mit dem SiC-Vorrat und der Reaktionsraum mit dem Keimkristall werden räumlich voneinander getrennt angeordnet und durch einen Gaskanal mit einem wohldefinierten Querschnitt miteinander verbunden. Dadurch können die Geometrie und insbesondere die Volumina des Vorratsraumes und des Reaktionsraumes unabhängig voneinander gewählt werden und beliebige Kristalldurchmesser erreicht werden im Gegensatz zu der zylindrisch-konzentrischen Anordnung beim zuvor beschriebenen Stand der Technik. Ferner kann bei vorgegebenem Druck und einer vorgegebenen Temperaturverteilung innerhalb des Systems durch die Abmessungen und Anordnung des Gaskanals der Teilchenstrom der Gasmoleküle des SiC in der Gasphase sowohl bezüglich seiner Größe als auch seiner Richtung eingestellt werden.

5

l Vorteilhafte Ausgestaltungen gemäß der Erfindung ergeben sich aus den jeweils abhängigen Unteransprüchen.

5

10

25

30

Zur näheren Erläuterung der Erfindung wird auf die Zeichnung Bezug genommen, in deren

- FIG. 1 eine Vorrichtung zum Herstellen von SiC-Einkristallen mit einem oberhalb des Reaktionsraumes angeordneten Vorratsraum,
- FIG. 2 eine Vorrichtung mit einem unterhalb des Reaktionsraumes angeordneten Vorratsraum,
- FIG. 3 eine Vorrichtung mit einem zwischen Vorratsraum und Reaktionsraum angeordneten und jeweils durch einen Gaskanal mit diesen verbundenen Homogenisierungsraum,
- 15 FIG. 4 eine Vorrichtung mit mehreren, jeweils aus einem Vorratsraum, einem Reaktionsraum und einem Gas-kanal aufgebauten Systemen mit einem gemeinsamen Heizsystem und
- FIG. 5 eine Vorrichtung mit mehreren Reaktionsräumen, die jeweils über einen Gaskanal mit einem gemeinsamen Vorratsraum verbunden sind, und einem gemeinsamen Heizsystem

schematisch im Querschnitt dargestellt sind. Gleiche Teile sind dabei mit denselben Bezugszeichen versehen.

In FIG. 1 sind ein Reaktionsraum mit 2, ein Keimkristall mit 21, sein Keimhalter mit 22, ein Vorratsraum mit 4, ein Vorrat von festem SiC mit 40, eine Rückhaltevorrichtung für den Vorrat 40 mit 42, eine Trennwand mit 8, ein Gaskanal mit 3, dessen Eintrittsöffnung mit 3B und Austrittsöffnung mit 3A sowie Mittelachse mit 3C und eine Heizeinrichtung mit 6 bezeichnet. Der Vorratsraum 4 ist in seinem unteren Teil mit dem Vorrat 40 gefüllt. Der Vorrat 40 ist

6

vorzugsweise aus technischem SiC in Pulverform oder mas-1 sivem, im allgemeinen polykristallinem SiC gebildet und kann auch Dotierungsstoffe zum Dotieren des SiC-Einkristalls enthalten. Unterhalb des Vorratsraumes 4 ist der Reaktionsraum 2 angeordnet. Der Vorratsraum 4 und der 5 Reaktionsraum 2 sind durch die undurchlässige Trennwand 8 voneinander getrennt und durch den Gaskanal 3 mit fest vorgegebenem Querschnitt miteinander verbunden, der durch die Trennwand 8 geführt ist. Durch diese Maßnahme können die Gastransportrate und auch die Richtung des Gasteil-10 chenstromes eingestellt werden. Der Querschnitt des Gaskanals 3 wird im allgemeinen zwischen 0,05 mm² und 200 mm² und vorzugsweise zwischen 0,1 mm² und 100 mm² gewählt und kann sich auch entlang der Länge des Gaskanals 3 in vorgegebener Weise ändern. 15

Damit kein festes SiC aus dem Vorratsraum 4 in den Reaktionsraum 2 gelangen kann, ist die Rückhaltevorrichtung 42 für den Vorrat 40 vorgesehen. Vorzugsweise ist mit dieser Rückhaltevorrichtung 42 zugleich der Gaskanal 3 ausgebildet. Die Eintrittsöffnung 3B des Gaskanals 3 liegt dann höher als der Füllstand des Vorrats 40. Dazu kann ein Rohr vorgesehen sein, das höher ist als der Füllstand des Vorrats 40 und durch eine Öffnung in der Trennwand 8 gesteckt ist.

20

25

30

Der Vorrat 40 wird durch die ihm zugeordnete Heizeinrichtung 6A erhitzt und teilweise zersetzt. Ein Teil des SiC sublimiert, und die einzelnen Komponenten Si,  $\operatorname{Si}_2^{\mathbb{C}}$  und  $\operatorname{SiC}_2$  des SiC in der Gasphase werden entlang der Richtung der eingezeichneten Pfeile durch den Gaskanal 3 in den Reaktionsraum 2 transportiert. In dem unteren Teil des Reaktionsraumes 2 ist der Keimkristall 21 auf dem Keimhal-

7

ter 22 angeordnet. Auf diesen Keimkristall 21 wächst durch Auskristallisation des SiC aus der Gasphase ein Einkristall 20 auf.

Der SiC-Gasstrom kann durch eine entsprechende Anordnung des Gaskanals 3 in einer gewünschten Richtung gezielt auf die Kristallisationsfläche des Keimkristalls 21 bzw. des Einkristalls 20 gerichtet werden. In der dargestellten Ausführungsform ist die Mittelachse 3C des Gaskanals 3 wenigstens annähernd senkrecht zur Wachstumsbasis des flachen Keimkristalls 21 gerichtet, auf welcher der Einkristall 20 aufwächst. Man erreicht so eine Stabilisierung der konvexen Phasengrenze an der Oberfläche des aufwachsenden Einkristalls 20, da sich das SiC aus der Dampfphase vorwiegend in der Mitte abscheidet und nach außen verarmt.

Vorzugsweise sind zwei Heizeinrichtungen 6A und 6B für Vorratsraum 4 und Reaktionsraum 2 getrennt vorgesehen, die Teile einer Heizeinrichtung 6 oder vollkommen unabhängig voneinander sein können. Diese Maßnahme ermöglicht eine gut kontrollierbare Temperaturverteilung zwischen SiC-Vorrat 4 und SiC-Einkristall 20.

20

Der Keimkristall 21 und die Kristallisationsfläche am
25 Einkristall 20 werden dann durch die dem Reaktionsraum 2
zugeordnete Heizeinrichtung 6B als Teil der Heizeinrichtung 6 auf einer Kristallisationstemperatur gehalten, die
niedriger ist als die Sublimationstemperatur am Vorrat 40.

Die Heizeinrichtung 6 kann als induktiv an eine außerhalb des Systems angeordnete, nicht dargestellte Hochfrequenz (HF)-Heizspule gekoppeltes Wandsystem oder auch als Widerstandsheizung ausgebildet sein. Vorzugsweise sind die

8

Heizleistungen der beiden Heizeinrichtungen 6A und 6B zum Erhitzen des Vorrats 2 bzw. der Kristallisationsfläche unabhängig voneinander steuerbar.

5

10

15

20

25

30

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind Mittel zum Zuführen eines Schutzgases vorgesehen, von denen nur eine vorzugsweise in den Reaktionsraum 2 führende Zuleitung 24 dargestellt ist. Dadurch kann zusätzlich der Druck im Reaktionsraum 2 und im Vorratsraum 4 eingestellt werden, der sich dann als Summe der Dampfpartialdrücke der Komponenten des SiC in der Gasphase und des Partialdruckes des Schutzgases ergibt. Damit kann man die Sublimationsrate des SiC beeinflussen. Typische Drücke liegen bei zwischen etwa l mbar und etwa 100 mbar und vorzugsweise zwischen 1 mbar und 20 mbar. Als Schutzgas wird im allgemeinen ein Edelgas und vorzugsweise Argon verwendet. Der Dampfdruck des SiC hängt außerdem exponentiell von der Temperatur ab, so daß auch durch eine Steuerung der Sublimationstemperatur die Sublimationsrate und damit die Kristallwachstumsrate eingestellt werden können. Zum Regeln dieser beiden wesentlichen Parameter Druck und Temperatur ist vorzugsweise ein nicht dargestellter Regler vorgesehen, der elektrisch mit den Mitteln zum Einleiten des Schutzgases und den Heizeinrichtungen verbunden ist. Diese beiden Parameter sind somit genau einstellbar, so daß auch die Wachstumsrate exakt zu kontrollieren ist. Die Mittel 4 zur Zufuhr eines Schutzgases in den Vorratsraum oder den Reaktionsraum 2 werden vorzugsweise auch zum Evakuieren des Systems vor dem Abscheideprozeß verwendet.

In einer Ausführungsform gemäß FIG. 2 ist der Vorratsraum 4 unterhalb des Reaktionsraums 2 angeordnet. Der Gaskanal 3 ist nun vorzugsweise als einfache Öffnung in der Trenn-

9

wand 8 ausgebildet. Der Keimhalter 22 mit dem darauf befestigten Keimkristall 21 ist im oberen Teil des Reaktionsraumes 2 hängend angebracht, so daß der Keimkristall 21 und der darauf abgeschiedene Einkristall 20 der Öffnung des Gaskanals 3 zugewandt sind. Beim Gastransport des sublimierten SiC macht man sich in diesem Ausführungsbeispiel zusätzlich zum Temperaturgradienten die thermischen Auftriebskräfte zunutze.

- Die Volumina des Vorratsraumes 4 und des Reaktionsraumes 2 können unterschiedlich groß sein und weitgehend unabhängig voneinander gewählt werden. Im allgemeinen wird das Volumen des Vorratsraumes 4 jedoch größer gewählt als das des Reaktionsraumes 2. Auch die räumliche Anordnung von Vorratsraum 4 und Reaktionsraum 2 zueinander ist beliebig wählbar und insbesondere nicht auf die vertikalen und axialsymmetrischen Ausführungsformen gemäß den FIG. 1 oder 2 beschränkt.
- FIG. 3 zeigt eine Ausführungsform mit einem bezüglich des 20 Gasstromes zwischen dem Reaktionsraum 2 und dem Vorratsraum 4 angeordneten Homogenisierungsraum 5, der über einen Gasteilkanal ll mit dem Reaktionsraum 2 und über einen weiteren Gasteilkanal 7 mit dem Vorratsraum 4 verbunden ist. Vorzugsweise sind die drei Räume axial übereinander 25 angeordnet. Dadurch können zylinderförmige Heizeinrichtungen verwendet werden. Der Gasstrom aus den drei Komponenten Si, Si<sub>2</sub>C und SiC<sub>2</sub> passiert also auf seinem Weg von dem Vorratsraum 4 zum Reaktionsraum 2 den Homogenisierungsraum 5, der auf eine im allgemeinen zwischen der Sublimations-30 temperatur  $T_1$  und der Kristallisationstemperatur  $T_3$  liegende Temperatur T2 geheizt ist. Die Dampfdrücke der einzelnen Komponenten des SiC in der Gasphase hängen unter-

10

schiedlich stark von dieser Temperatur T<sub>2</sub> ab. Damit kann in dem Homogenisierungsraum 5 durch Steuern seiner Temperatur T<sub>2</sub> das stöchiometrische Verhältnis Si:Si<sub>2</sub>C:SiC<sub>2</sub> der drei Komponenten verändert werden. Zum unabhängigen Einstellen der Temperaturen T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> und T<sub>3</sub> sind dem Reaktionsraum 2 eine Heizeinrichtung 62, dem Homogenisierungsraum 5 eine Heizeinrichtung 65 und dem Vorratsraum 4 eine Heizeinrichtung 64 zugeordnet, die jeweils als Widerstandsheizung dargestellt sind.

10

15

20

25

30

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens und der Vorrichtung gemäß der Erfindung ist die Möglichkeit zum gleichzeitigen Herstellen mehrerer SiC-Einkristalle. In einer Ausführungsform gemäß FIG. 4 sind dazu mehrere, jeweils aus einem Reaktionsraum 2, einem Gaskanal 3 und einem Vorratsraum 4 aufgebaute Systeme nebeneinander vorgesehen. Dargestellt sind Systeme in einer Ausführungsform gemäß FIG. 2 mit oben angeordneten Reaktionsräumen 2 und unten angeordneten Vorratsräumen 4. Es können allerdings auch Systeme in einer Ausführungsform gemäß FIG. 1 vorgesehen sein. Den Reaktionsräumen 2 ist eine gemeinsame Heizeinrichtung 61 und den Vorratsräumen 4 eine gemeinsame Heizeinrichtung 60 zugeordnet. Zur kontrollierten und unabhängigen Steuerung der Temperaturen in den Reaktionsräumen 2 und den Vorratsräumen 4 ist vorzugsweise dazwischen eine thermische Isolationswand 9 angeordnet, durch die die Gaskanäle 3 durchgeführt sind. Die aufwachsenden Einkristalle 20 sind verschieden groß dargestellt. Damit soll angedeutet werden, daß die Wachstumsraten in den einzelnen Systemen insbesondere durch verschiedene Querschnitte ihrer Gaskanäle 3 voneinander abweichen können.

In einer anderen Ausführungsform gemäß FIG. 5 ist mehreren

11

Reaktionsräumen 2 ein gemeinsamer Vorratsraum 4 mit einem Vorrat 40 zugeordnet, der jeweils durch einen Gaskanal 3 mit jedem Reaktionsraum 2 verbunden ist. Vorzugsweise ist wieder eine Isolationswand 9 vorgesehen. Dem gemeinsamen Vorratsraum 4 ist eine Heizeinrichtung 60 und den Reaktionsräumen 2 wieder eine gemeinsame Heizeinrichtung 61 zugeordnet. Es sind auch mehrere getrennte Heizeinrichtungen für die Reaktionsräume 2 möglich.

Auch in Ausführungsformen mit mehreren Systemen können Homogenisierungsräume, die entweder einzelnen oder mehreren Reaktionsräumen 2 bzw. Vorratsräumen 4 zugeordnet sind, und/oder Mittel zum Zuführen eines Schutzgases vorgesehen sein.

Bevorzugte Modifikationen des aufgewachsenen SiC-Einkristalles 20 sind 4H, 6H und 15R. Vorzugsweise besteht auch der Keimkristall 21 aus SiC dieser Modifikationen.

Als Materialien für die Komponenten der Vorrichtung kommen alle entsprechend hitzebeständigen Stoffe in Frage, insbesondere hochreiner Elektrographit. Außerdem können die Wände mit vorzugsweise pyrolytisch erzeugten, hitzebeständigen Beschichtungen versehen sein.

WO 94/23096

10

15

- Patentansprüche
  - l. Vorrichtung zum Herstellen von Einkristallen (20) aus Siliciumcarbid (SiC) mit
- a) einem Reaktionsraum (2), in dem ein Keimkristall (21) zum Aufwachsen eines Einkristalls (20) aus SiC aus der Gasphase angeordnet ist,
  - b) einem Vorratsraum (4), der wenigstens teilweise mit einem Vorrat (40) aus festem SiC gefüllt ist und von dem Reaktionsraum (2) räumlich abgetrennt ist
  - c) wenigstens einer Heizeinrichtung (6) zum Erzeugen von SiC in der Gasphase aus dem SiC-Vorrat (40) in dem Vorratsraum (4) sowie zum Einstellen einer Temperaturverteilung in dem Reaktionsraum (2),
  - dadurch gekennzeichnet, daß
  - d) der Vorratsraum (4) und der Reaktionsraum (2) zum Transport des SiC in der Gasphase vom SiC-Vorrat (2) zur Kristallisationsfläche am Keimkristall (21) bzw. am aufwachsenden Einkristall (20) durch einen Gaskanal (3) mit einem vorgegebenen Querschnitt verbunden sind.
- 2. Vorrichtung nach Anspruch l, dadurch gekennzeichnet, daß eine Austrittsöffnung (3A)
  des Gaskanals (3) dem Keimkristall (21) direkt gegenüber
  so angeordnet ist, daß eine Mittelachse (30) des Gaskanals
  (3) wenigstens annähernd senkrecht zur Kristallisationsfläche des Keimkristalls (21) gerichtet ist.
- 30 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, da durch gekennzeichnet, daß der Vorratsraum (4) oberhalb des Reaktionsraumes (2) angeordnet ist.

13

1 4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, da - durch gekennzeichnet, daß der Vorratsraum (4) unterhalb des Reaktionsraumes (2) angeordnet ist.

5

- 5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad durch gekennzeichnet, daß der Gaskanal (3) mit einem an den Vorratsraum (4) angeschlossenen ersten Gasteilkanal (7), einem an den Reaktionsraum (2) angeschlossenen zweiten Gasteilkanal (11) und einem dazwischen geschalteten Homogenisierungsraum (5) ausgebildet ist.
- 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch ge-15 kennzeichnet, daß dem Homogenisierungsraum (5) eine eigene Heizeinrichtung (65) zugeordnet ist.
- 7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, da durch gekennzeichnet, daß der Vor- 20 ratsraum (4), der Homogenisierungsraum (5) und der Reaktionsraum (2) sowie die dazwischen angeordneten Gasteilkanäle (7 und 11) axial zueinander angeordnet sind.
- 8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, 25 dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zum Zuführen eines Schutzgases vorgesehen sind.
- 9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß mehrere Keimkristalle (21) vorgesehen sind, denen jeweils ein
  Gaskanal (3) zugeordnet ist.
  - 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch ge-

14

l kennzeichnet, daß die Keimkristalle (21) in einem gemeinsamen Reaktionsraum (2) angeordnet sind.

- 11. Vcrrichtung nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, da 5 durch gekennzeichnet, daß die Gaskanäle (3) an einen gemeinsamen Vorratsraum (4) angeschlossen sind.
- 12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  10 dad urch gekennzeichnet, daß der
  mindestens eine Reaktionsraum (2) von dem zumindest einen
  Vorratsraum (4) durch eine thermische Isolationswand (9)
  getrennt ist und dem mindestens einen Reaktionsraum (2)
  eine erste Heizeinrichtung (60) und dem mindestens einen
  Vorratsraum (4) eine zweite, von der ersten unabhängigen
  Heizeinrichtung (61) zugeordnet sind.
  - 13. Verfahren zum Herstellen von Einkristallen (20) aus Siliciumcarbid (SiC), bei dem
- 20 a) ein Vorrat (40) aus festem SiC in einem Vorratsraum (4) vorgesehen wird,
  - b) ein Keimkristall (21) in einem von dem Vorratsraum (4) räumlich abgetrennten Reaktionsraum (2) vorgesehen wird,
- c) mittels wenigstens einer Heizeinrichtung (6) aus dem Vorrat (40) SiC in der Gasphase erzeugt wird und eine Temperaturverteilung in dem Reaktionsraum (2) eingestellt wird,
- d) SiC in der Gasphase zum Keimkristall (21) transportiert wird und dort als SiC-Einkristall (20) aufwächst,
  - dadurch gekennzeichnet, daß
  - e) die Transportrate und die Transportrichtung des SiC in der Gasphase eingestellt werden, indem der Vorrats-

15

raum (4) und der Reaktionsraum (2) durch einen Gaskanal (3) mit einem vorgegebenen Querschnitt verbunden werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchenstrom des SiC in der Gasphase wenigstens annähernd senkrecht auf die Kristallisationsfläche am Keimkristall (21) bzw. aufwachsenden Einkristall (20) gerichtet wird.

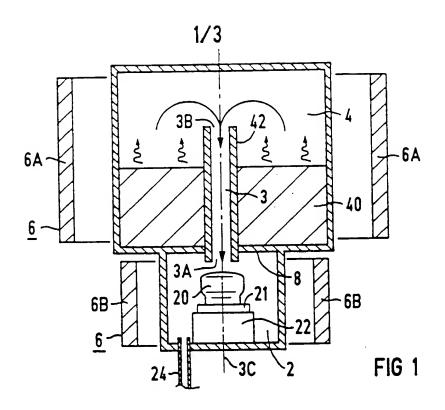
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß

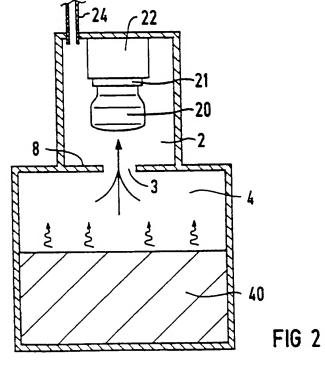
15

20

- a) der Gaskanal (3) mit einem an den Vorratsraum (4) angeschlossenen ersten Gasteilkanal (7), einem an den Reaktionsraum angeschlossenen zweiten Gasteilkanal (11) und einem dazwischen geschalteten Homogenisierungsraum (5) ausgebildet wird und
- b) in dem Homogenisierungsraum (5) die Zusammensetzung des SiC in der Gasphase durch Steuern seiner Temperatur  $(T_2)$  eingestellt wird.
- 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, da-durch gekennzeichnet, daß die Kristallisationstemperatur an der Kristallisationsfläche am Keimkristall (21) bzw. am aufwachsenden Einkristall (20) und die Sublimationstemperatur am Vorrat (40) unabhängig voneinander eingestellt werden.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, da 30 durch gekennzeichnet, daß der Druck in dem Vorratsraum (4) und dem Reaktionsraum (2) durch Zuführen eines Schutzgases eingestellt wird.

PCT/DE94/00311 WO 94/23096





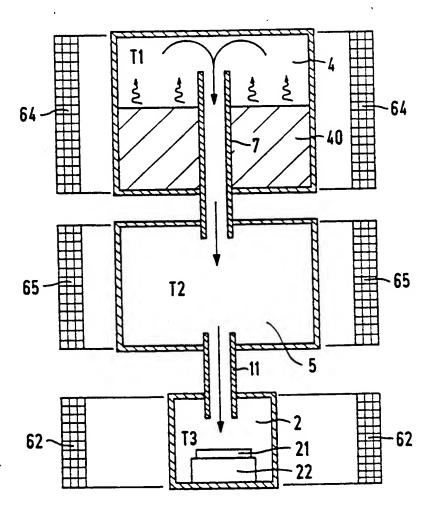
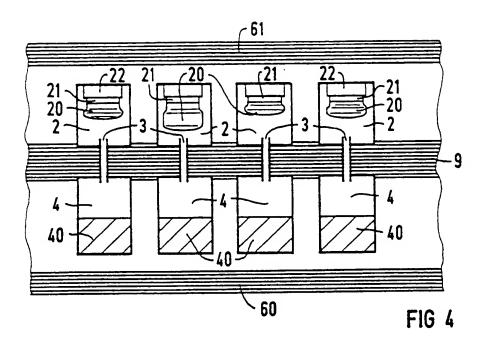
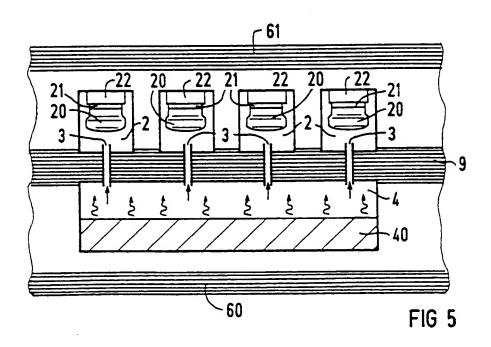


FIG 3

3/3





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C30B23/00 C30B29/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by damfication symbols)

IPC 5 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Campory '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,O 554 047 (NISSHIN STEEL CO.) 4 August 1994 see page 2, line 44 - line 53 see page 3, line 57 - page 4, line 6; figure 1	1-3,8, 13,16,17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 211 (C-715)(4154) 2 May 1990 & JP,A,02 048 495 (SANYO ELECTRIC) 19 February 1990 see abstract	1,2,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 328 (C-621)(3676) 24 July 1989 & JP,A,01 108 200 (SANYO ELECTRIC) 25 April 1989 see abstract	1,2,4

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.		
'Special categories of cited documents:  'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but died to understand the principle or theory underlying the invention		
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.		
"L" document which may throw doubts on priority daim(s) or which is cated to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document is combined with one or more than seed section ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	'&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report		
2 June 1994	20.06.94		
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cook, S		

	con) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
TE COLA	CONTRACT OF PROCEEDING ALTER HUMANISM AND A SHARE AND AND AND ASSESSED.	
\	WO,A,89 04055 (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 5 May 1989	
•	DE,A,32 30 727 (SIEMENS AG) 23 February 1984	
	cited in the application	
A .	CH,A,346 864 (PHILIPS N.V) 15 June 1960	
•		

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

PCT/DE 94/00311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0554047	04-08-93	JP-A- -A-UA	5208900 3202793	20-08-93 29-07-93
 WO-A-8904055	05-05-89	US-A- EP-A- JP-T-	4866005 0389533 3501118	12-09-89 03-10-90 14-03-91
DE-A-3230727	23-02-84	JP-C- JP-A- JP-B-	1591363 59054697 63057400	30-11-90 29-03-84 11-11-88
CH-A-346864		DE-B- FR-A- GB-A- NL-C- NL-B- US-A-	1039045 1138273 772691 87348 186064 2854364	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C30B23/00 C30B29/36

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprilistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßsolf gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evd. verwendete Suchbegriffe)

Kangone	bezeichnung der Verottenutchung, sowiet erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
P,X	EP,A,O 554 047 (NISSHIN STEEL CO.) 4. August 1994 siehe Seite 2, Zeile 44 - Zeile 53 siehe Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 6; Abbildung 1	1-3,8, 13,16,17	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 211 (C-715)(4154) 2. Mai 1990 & JP,A,02 048 495 (SANYO ELECTRIC) 19. Februar 1990 siehe Zusammenfassung	1,2,4	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 328 (C-621)(3676) 24. Juli	1,2,4	

		-/
X	Weitere Veröffendichungen und der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	Siche Anhang Patentfamilie

& JP,A,01 108 200 (SANYO ELECTRIC) 25.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

April 1989

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuseben ist

siehe Zusammenfassung

- "E" ålteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdamm einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie suggeführt)
- "O" Veröffentlichung, die zich auf eine mündliche Offenberung, cine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Malinahmen bezieht
- Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.

  Weröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
- T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeidedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständens des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ust
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindun, kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung micht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelliegend ist
  - Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 1994

20.06.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevolimächtigter Bediensteter

Cook, S

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

PCT/DE 94/00311

	PCT/DE S	94/00311
(Portsetz)	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Lategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,89 04055 (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 5. Mai 1989	
A	DE,A,32 30 727 (SIEMENS AG) 23. Februar 1984 in der Anmeldung erwähnt	
A	CH,A,346 864 (PHILIPS N.V) 15. Juni 1960	
	·	
		-90
٠		

## INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

1		ales Alctenmenchen	_
	PCT/D	E 94/00311	L

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0554047	04-08-93	JP-A- AU-A-	5208900 3202793	20-08-93 29-07-93
WO-A-8904055	05-05-89	US-A- EP-A- JP-T-	4866005 0389533 3501118	12-09-89 03-10-90 1 <b>4-</b> 03-91
DE-A-3230727	23-02-84	JP-C- JP-A- JP-B-	1591363 59054697 63057400	30-11-90 29-03-84 11-11-88
CH-A-346864		DE-B- FR-A- GB-A- NL-C- NL-B- US-A-	1039045 1138273 772691 87348 186064 2854364	

DOCKET NO: GRUSP3457
SERIAL NO:
APPLICANT: Mulius et al
LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100